

**CERIA-ZIRCONIA SOLID-SOLUTION PARTICULATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

**Patent number:** JP2001348223  
**Publication date:** 2001-12-18  
**Inventor:** HIRANO MASANORI; MIWA TOSHIO  
**Applicant:** KCM CORP  
**Classification:**  
- **International:** **B01D53/86; B01J23/10; C01G25/00; B01D53/86; B01J23/10; C01G25/00; (IPC1-7): C01G25/00; B01D53/86; B01J23/10**  
- **European:**  
**Application number:** JP20000165042 20000601  
**Priority number(s):** JP20000165042 20000601

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001348223**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a technique capable of directly synthesizing highly dispersible ceria-zirconia solid-solution particulates having excellent uniform mixability with a ternary catalyst and a function as a promoter in a step in which the particles are not subjected to heat treatment in the atmospheric air by a simple process. **SOLUTION:** A cerium (IV) salt and a zirconium salt are used and these salts are hydrolyzed simultaneously in parallel in the form that the salts are dissolved in an aqueous medium and is prepared as an aqueous mixed salt solution, by which the solid-solution particulates of ceria and zirconia are directly synthesized and are formed in the aqueous mixed salt solution.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle characterized by compounding the solid-solution particle of Seria and a zirconia directly, and making it generate in this mixed salt water solution by making those salts hydrolyze in concurrency in the gestalt which was made to dissolve them in an aqueous medium and was used as the mixed salt water solution using the cerium (IV) salt and the zirconium salt.

[Claim 2] cerium ( III ) the manufacture approach of the Seria-zirconia solid solution particle characterize by compound the solid solution particle of Seria and a zirconia directly , and make it generate in this mixed salt water solution in the gestalt which be made to dissolve they in an aqueous medium and be used as the mixed salt water solution using the salt and the zirconium salt by make those salts hydrolyze in concurrency under existence of an oxidizing agent .

[Claim 3] The manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle according to claim 2 that said oxidizing agent is per OKUSO disulfate.

[Claim 4] The manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle given in any of claim 1 by which said mixed salt water solution is made the mixed salt concentration below 0.5 mols / L thru/or claim 3 they are.

[Claim 5] The manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle given in any of claim 1 by which said mixed salt water solution is heated [ claim ] under temperature lower than 300 degrees C, and said hydrolysis reaction is made to go on thru/or claim 4 they are.

[Claim 6] The Seria-zirconia solid-solution particle to which the mol presentation ratio of Seria and a zirconia is the solid solution of 20:80-95:5, and specific surface area in the phase of heat treatment of less than 300 degrees C is characterized by the pitch diameter of 50m<sup>2</sup> / g-200m<sup>2</sup> / g, and microcrystal having the crystal phase which is 2-25nm and consists of \*\*\*\*\* thru/or a cubic, or its mixture in X diffraction excluding a monoclinic system zirconia substantially.

---

[Translation done.]

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the Seria-zirconia solid-solution particle and its manufacture approach, and relates to the Seria-zirconia solid-solution particle which may be used suitably, and the method of manufacturing it advantageously in detail as an addition component of internal combustion engines, such as an automobile, especially the co-catalyst in the catalyst for emission gas purification discharged from a gasoline engine, or the three way component catalyst for emission gas purification.

[0002]

[Background of the Invention] The nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), carbon monoxide (CO), and hydrocarbon (HC) which are the harmful matter in the exhaust gas discharged by the internal combustion engine etc. are removed by the three way component catalyst which makes it come to support Pt, Rh, Pd, etc. on support. The ambient atmosphere for which this three way component catalyst is used is a oxidation reduction ambient atmosphere called theoretical air fuel ratio (A/F), and in order to promote an oxidation reduction reaction near [ this ] an air-fuel ratio (A/F), Seria is added as a co-catalyst. This Seria is CO, HC, and NO<sub>x</sub> which are an exhaust gas component using the place which emits oxygen under reducing atmosphere while absorbing oxygen under an oxidizing atmosphere to this property. It is made to purify efficiently.

[0003] However, if it is in the three way component catalyst which comes to add such Seria as a co-catalyst, by exposing Seria to hot exhaust gas, degradation of absorption / emission engine performance of oxygen is caused for the fall of the specific surface area by the condensation and grain growth of sintering of noble metals, or the Seria particle which is a catalyst body, and it is known that the engine performance of the catalyst itself will fall relatively. For this reason, although the device which adds components, such as Ba, Zr, and La, and improves thermal resistance that such condensation of Seria should be controlled is performed, the Seria-zirconia powder which discovers the function as a co-catalyst with sufficient miscibility with a three way component catalyst, namely, absorbs and emits oxygen efficiently is demanded.

[0004] From the former, as Seria-zirconia powder added by the emission-gas-purification catalyst or the co-catalyst \*\* Aqueous ammonia is dropped at the mixed water solution of a cerium nitrate and zirconium nitrate. The approach of carrying out coprecipitation and calcinating it at the temperature of about 1000 degrees C among air, Moreover, coprecipitation of the aqueous ammonia is added and carried out to cerium oxide and the nitric-acid water solution of a zirconium dioxide. It returns. the inside of the inert gas which contains hydrogen after calcinating this in oxygen -- a temperature up -- Furthermore, the approach [Japan Institute of Metals which calcinates in oxygen and reoxidates The 59th volume (1995), The mixed water solution of what was manufactured by the 1237-1246page] etc., \*\* cerium, and a zirconium salt is sprayed in an oxidizing atmosphere. The zirconium-cerium multiple oxide powder heated and obtained (JP,8-73221,A), \*\* It is a compound containing cerium oxide, a zirconium dioxide, and an oxidation hafnium, and the multiple oxide (JP,8-109020,A) which has phi' phase as a crystal phase is known.

[0005] Furthermore, the approach [JP,10-212122,A; "Journal of American Ceramic Society", 82, pp.3017-23 (1999)] of manufacturing the Seria-zirconia particle is clarified by mixing so that it may become the purpose presentation, and calcinating a cerium compound at the temperature of 300-700 degrees C as \*\*, to the hydration zirconia generated by hydrolysis of a zirconium salt, (heat treatment). And according to the technique indicated there, it sets in a hydrolysis phase, and is a cerium (III). Even if it makes a salt live together In such a hydrolysis phase, i.e., the phase where it does not pass through the heat-treatment in atmospheric air (300 degrees C or more) A hydration zirconia particle does not dissolve at all with a cerium, but only a pure hydration zirconia particle is obtained, it is the process of

the heat-treatment after hydrolysis (heat treatment of 300 degrees C or more among atmospheric air), and it is shown that the Seria-zirconia solid solution generates. That is, it is pointed [ then, ] out in the hydrolysis phase that the Seria-zirconia solid solution is uncompoundable.

[0006] However, although the above mentioned Seria-zirconia powder of \*\* dries the precipitate added and obtained, calcinates aqueous ammonia in a cerium and a zirconium salt water solution and obtains it in them. Thus, in order that the gel precipitate obtained may form hard coarse grain at the time of baking, When it becomes powder with low dispersibility with large particle size distribution, and it becomes what it is hard to mix with a three way component catalyst to homogeneity, therefore such a catalyst component was contacted to the exhaust gas of high temperature, it was what is hard to become what has low purification effectiveness and to be referred to as suitable as an addition component of a three way component catalyst.

[0007] Moreover, although the zirconium-cerium oxide powder of the aforementioned \*\* sprays and pyrolyzes the mixed water solution of a cerium and a zirconium salt and a BET specific surface area considers as the multiple oxide powder of 17-23m<sup>2</sup> / g. If particle size adds greatly what has low dispersibility to a three way component catalyst small [ such a BET specific surface area ], homogeneity with a three way component catalyst will worsen, and if the catalyst component is contacted to exhaust gas, oxygen supply effectiveness will become low and it is not suitable as a co-catalyst.

[0008] furthermore, the thing which has the place which is that in which the compound obtained with such a coprecipitation method forms hard coarse grain at the time of baking to dispersibility low although the coprecipitate which the multiple oxide of the aforementioned \*\* adds precipitants, such as aqueous ammonia, in the solution containing a cerium, a zirconium, and hafnium ion, and is obtained is calcinated and obtained -- becoming -- the above-mentioned \*\*\*\* -- it becomes what has bad oxygen supply effectiveness like.

[0009] Furthermore, it generates with the zirconia particle which carried out hydrolysis generation, and a cerium compound, i.e., settling, and the problem which is inferior in the homogeneity of a presentation of the generated solid solution from the place which are heat-treatment of mixture with the thing used as cerium oxide and the approach of compounding the solid solution according to the solid phase reaction according to the contact and the thermal diffusion of both components in this mixture fundamentally if it puts in another way is inherent after desiccation by the approach of \*\* which described above again.

[0010]

[Problem(s) to be Solved] The place which this invention makes this situation a background, succeeds in it in here, and is made into the solution technical problem. In the phase where are in offering the Seria-zirconia solid-solution particle of high dispersibility excellent in homogeneity miscibility with a three way component catalyst which has a function as a co-catalyst, and it does not pass through the heat-treatment in atmospheric air of such a solid-solution particle. It is in offering the technique of the ability compounding the Seria-zirconia solid-solution particle directly according to a simple process.

[0011]

[Means for Solution] And this invention is set in the gestalt which used the cerium (IV) salt and the zirconium salt, was made to dissolve them in an aqueous medium, and was used as the mixed salt water solution for solution of a writing \*\*\*\* technical problem. By making those salts hydrolyze in concurrency, the solid-solution particle of Seria and a zirconia is compounded directly, and let the manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle characterized by making it generate in this mixed salt water solution be the summary.

[0012] Using the salt of the cerium whose valence is 4, i.e., a cerium (IV) salt, if it is in this invention, the water solution which comes to dissolve this and a zirconium salt is heated as a cerium salt. Thus, under low-temperature hydrothermal conditions a concurrency --like -- hydrolysis -- carrying out -- things -- hydrolysis -- the back -- 100 -- degree C -- the neighborhood -- up to -- desiccation -- actuation -- removing -- atmospheric air -- inside -- it can set -- 100 -- degree C -- exceeding -- heat-treatment -- nothing -- the purpose -- \*\* -- carrying out -- Seria - a zirconia -- the solid solution -- a particle -- direct - - being compoundable .

[0013] In addition, although it may realize by using a cerium (IV) salt like \*\*\*\*, direct composition

actuation of the Seria-zirconia solid-solution particle according to this invention Moreover, it replaces with it and is a cerium (III). Even if it uses a salt, by making the suitable oxidizer for the system of reaction exist The place made into the summary of this invention which the same hydrolysis reaction may be made to advance, can also compound the Seria-zirconia solid-solution particle made into the purpose, and can be set in that case Cerium (III) In the gestalt which was made to dissolve them in an aquosity medium and was used as the mixed salt water solution using the salt and the zirconium salt By making those salts hydrolyze in concurrency under existence of an oxidizing agent, the solid-solution particle of Seria and a zirconia is compounded directly, and it is in the manufacture approach of the Seria-zirconia solid-solution particle characterized by making it generate in this mixed salt water solution.

[0014] Namely, cerium (III) Even if it uses a salt, an oxidizer is made to exist in the system of reaction, and it is a cerium (III) by it. While oxidizing and accomplishing with the gestalt of a tetravalent cerium, with a zirconium salt By making a hydrolysis reaction advance in concurrency, the inside of the conventional \*\*\*\* atmospheric air for the solid solution of Seria and a zirconia generating directly and making such the solid solution generate does not need hot to be heat treatment (baking) operated at all.

[0015] Moreover, such a cerium (III) As an oxidizer for oxidizing a salt, pel OKUSO disulfate is suitably used in this invention, and it is a cerium (III) by it. Effective oxidation of a salt may be made to carry out.

[0016] In addition, in the concurrency hydrolysis reaction according to writing \*\*\*\* this invention, by making said mixed salt water solution into the mixed salt concentration below 0.5 mols / L, and considering as such a low-concentration water solution, a hydrolysis reaction will tend to progress and, according to one of the desirable modes of this invention, concurrency-hydrolysis will be completed for a short time.

[0017] Moreover, if it is in the hydrolysis reaction according to this invention like \*\*\*\*, said mixed salt water solution is heated under temperature lower than 300 degrees C (under hydrothermal conditions), said hydrolysis reaction is made to advance in it, and the Seria-zirconia solid-solution particle is made to generate it effectively preferably by advance of the reaction under such low temperature.

[0018] If it is in this invention, in addition, the place for which the Seria-zirconia solid-solution particle you are made to generate by the technique like \*\*\*\* is also targetted the summary The mol presentation ratio of Seria and a zirconia is the solid solution of 20:80-95:5. The specific surface area in the phase of heat treatment of less than 300 degrees C 50m<sup>2</sup> / g-200m<sup>2</sup> / g, The pitch diameter of 80m<sup>2</sup> / g-150m<sup>2</sup> / g, and microcrystal preferably 2-25nm, It is 2-22nm preferably, and is in the Seria-zirconia solid-solution particle characterized by having the crystal phase which consists of \*\*\*\*\* thru/or a cubic, or its mixture in X diffraction excluding a monoclinic system zirconia substantially.

[0019] The Seria-zirconia solid-solution particle according to such this invention The solid-solution phase is maintained also by heat treatment, and it has the description which has a high specific surface area also at an elevated temperature. As a co-catalyst of a three way component catalyst It excels in homogeneity miscibility with such a three way component catalyst. By it also at high exhaust gas temperature The description which can demonstrate the condensation depressor effect of Seria will be demonstrated, and the property that absorption and emission can be performed for oxygen good also at exhaust gas temperature with it and can be demonstrated. [ the good therefore oxygen supply effectiveness in the inside of exhaust gas and ] [ low ]

[0020]

[Embodiment of the Invention] by the way -- writing -- a thing -- \*\*\*\* -- this invention -- following -- Seria - a zirconia -- the solid solution -- a particle -- manufacture -- facing -- using -- having -- a zirconium -- a salt -- \*\*\*\* -- zirconium oxychloride (zirconyl chloride) -- oxy-one -- a sulfuric acid -- a zirconium (zirconium sulfate) -- oxy-one -- an acetic acid -- a zirconium (acetic-acid zirconyl) -- oxy-one -- a zirconium nitrate (zirconium nitrate) -- a zirconium chloride -- a zirconium nitrate -- an acetic acid -- a zirconium -- a sulfuric acid -- a zirconium -- etc. -- water solubility -- a zirconium -- (-- IV --) -- a salt -- suitable -- using -- having -- \*\*\*\*\*.

[0021] Moreover, as a cerium salt used in this invention, a valence is the salt of the cerium which is 4,

i.e., a cerium (IV) salt, and, specifically, can mention water-soluble salts, such as a cerium <4> sulfate (IV) sulfuric-acid 4 ammonium cerium (IV) nitric-acid 2 ammonium cerium (IV). In addition, it is a cerium (III) to use such a cerium (IV) salt in this invention. It is because it is easy to hydrolyze and suitable for concurrency-hydrolysis with a zirconium salt as compared with the salt, considering the hydrolysis rate.

[0022] In addition, for this cerium (IV) salt, generally, extensive acquisition is a cerium (III) industrially. Although it is possible as the alternative to use a cerium (III) salt from the place which has the field more difficult than a salt In that case, it is a cerium (III) if it is. An oxidizer suitable in order to oxidize a salt, Pel OKUSO disulfate, such as desirable oxidizer with oxidizing power stronger than Seria, for example, pel OKUSO disulfuric acid ammonium, and pel OKUSO disulfuric acid sodium and pel OKUSO potassium disulfate, is added and blended with the mixed salt water solution before a hydrolysis reaction. Cerium (III) After oxidizing to a cerium (IV), if it is made to make a hydrolysis reaction advance, the Seria-zirconia solid-solution particle made into the purpose can be obtained.

[0023] The start raw material like \*\*\*\* is used in this invention. For example, a cerium (IV) salt In the ratio which gives the solid-solution presentation made into the purpose with a zirconium salt It is made to dissolve in an aqueous medium (for the water or the water solution with which the acid etc. was added if needed besides usual water to also be included). It considers as a mixed salt water solution, and is a cerium (III). Although it is made to dissolve in the same aqueous medium as the above, a further predetermined oxidizer is made to add and contain and it and a zirconium salt are used as a mixed salt water solution if it is when using a salt Although the mixed salt concentration in such a mixed salt water solution (sum density of two salts) is so desirable that it is low concentration from the place which a hydrolysis reaction tends to advance and concurrency-hydrolysis completes for a short time Balance with productivity will also be taken into consideration, will be determined suitably, and, generally will be determined within the limits of 0.001 mols / L-0.5 mols / L.

[0024] And although the mixed salt water solution which comes to dissolve such two salts is held in a pressurized container by a suitable well-known reaction container and the general target, and it is made to heat it by desired temperature, with a hydrolysis reaction is made to go on in concurrency by the bottom of a hydrothermal condition As temperature for such hydrolysis, the reaction tends to progress and they are high concentration and a short time by it, so that it is high. Although it is desirable from the place which concurrency-hydrolysis completes, if it is in this invention While the hydrolysis in low temperature is more desirable, a hydrolysis reaction is made to go on by the bottom of temperature usually lower than 300 degrees C and especially the temperature of 250 degrees C or less is adopted advantageously, considering the viewpoint of a manufacturing installation, as the minimum, it will consider as about 95 degrees C of profiles.

[0025] Furthermore, although the Seria-zirconia solid solution produced by the concurrency-hydrolysis reaction using a writing \*\*\*\* mixed salt water solution is set in the particle condition and it distributes and exists in reaction mixture It is also possible to also use the reaction mixture in the condition that such a solid-solution particle distributed depending on the application, as it is, and to use it in the gestalt of the mixed liquor which the particle distributed, after removing unnecessary ion possible. Moreover, technique, such as an ultrafiltration, suction filtration, and centrifugal separation, is adopted for recovery of the precipitation particle in reaction mixture, and the technique of dehydrating and the approach of being adopted advantageously, and adding bases, such as aqueous ammonia, to the precipitate mixed liquor after coincidence hydrolysis (reaction mixture), and separating and washing are adopted efficiently and preferably.

[0026] Moreover, although the need will be accept, desiccation actuation under the temperature to near 100 degree C will be carry out by the resultant ( particle) acquired by making it such and it will be use for it as desiccation powder, heat treatment be still more nearly able for the particle powder after this desiccation to be made to be give into atmospheric air from the purpose of control of particle size and specific surface area by the case according to an application.

[0027] Furthermore, the Seria-zirconia solid-solution particle according to this invention obtained in this way forms the solid solution partially or completely at the time of completion of the above-mentioned

concurrency-hydrolysis, and the check can be realized by investigating a crystal phase for the particle dried at 60 degrees C for example, after concurrency-hydrolysis according to an X diffraction.

[0028] In addition, in order to raise the stability in an elevated temperature more if needed as known well, adding a rare earth oxide, alkali metal, alkaline earth metal, etc. will also be suitably adopted as the Seria-zirconia solid-solution particle according to this invention.

[0029] and writing -- the Seria-zirconia solid-solution particle according to this invention obtained by making it like The mol presentation ratio of Seria and a zirconia is the solid solution of 20:80-95:5. The specific surface area in the phase of heat treatment of less than 300 degrees C 50m<sup>2</sup> / g-200m<sup>2</sup>/g, And the pitch diameter of microcrystal is 2-25nm, and it has substantially the crystal phase which consists of \*\*\*\*\* thru/or a cubic, or its mixture in X diffraction excluding the monoclinic system zirconia.

[0030] In the mol presentation ratio of such a Seria and a zirconia, specific surface area will be advantageously used as a co-catalyst of the catalyst for emission gas purification which are 80-150m<sup>2</sup> / g preferably, and is discharged by internal combustion engines, such as an engine of an automobile, when the pitch diameter of microcrystal makes 2-25nm preferably the 2-22nm solid solution, 50-200m<sup>2</sup> / g, and.

[0031]

[Example] Although the example of this invention is shown below and this invention is clarified still more concretely, it is a place needless to say that this invention is not what also receives any constraint by the publication of such an example. Moreover, it should be understood that it is what can add modification which becomes various based on this contractor's knowledge besides the concrete description further described above besides the following examples unless it deviates from the meaning of this invention, correction, amelioration, etc. to this invention.

[0032] Example As an one cerium (IV) salt, it is 2 (NH<sub>4</sub>) Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>. It uses. As a zirconium salt Using ZrOCl<sub>2</sub> and 8H<sub>2</sub> O, the specified quantity of these two sorts of salts was made to dissolve in water, and various kinds of mixed salt water solutions were prepared so that the mole ratio of Seria might serve as the target presentation within the limits of 0-100 by setting the sum density of (Ce+Zr) to 0.05 mols / L. Subsequently, this obtained mixed salt water solution was held into the container made of fluororesin stored in the pressurized container made from stainless steel, stirring contents by rotating it, it heated and hydrolysis of 48 hours was performed at the temperature of 240 degrees C. Then, after carrying out solid liquid separation by centrifugal separation actuation and drying at 60 degrees C, temporary quenching of each of the obtained product was carried out at the temperature of 500 degrees C or 900 degrees C.

[0033] Subsequently, about the crystal phase of this obtained desiccation and temporary-quenching object, according to the X diffraction, while identifying, using the formula of debye SHIERA, the diameter of microcrystal was measured, silicon was further used for the standard sample, and the lattice constant was measured from the X-ray diffraction pattern. Moreover, while measuring specific surface area with the BET adsorption method, the shape of particle was observed with the transmission electron microscope. Furthermore, quantitative analysis of the presentation ratio of Seria/zirconia of a product was carried out by the tools of analysis by fluorescence X rays.

[0034] Although the X-ray diffraction pattern about 60-degree-C dry matter obtained in this way is shown in drawing 1 and it of Seria 40 mol % 60-degree-C dry matter and its temporary-quenching article is further shown in drawing 2 Among those drawings, from drawing 1 less than [ Seria 20 mol % ] Becoming the independent peak at which it is admitted that the amount of the tetragonal zirconia to which Seria dissolved is increasing, and Seria is considered to be cubic Seria [ more than 40 mol % ] from drawing 1 and drawing 2 is understood as the amount of Seria increases. And since the diffraction peak has shifted according to a presentation, the solid-solution particle corresponding to each presentation is considered to generate directly by hydrolysis. Moreover, although the BET value change in each temporary-quenching temperature of a Seria 40 mol % and 100-mol % of a thing is shown in drawing 3 , after 300-degree C temporary quenching, it is 130m<sup>2</sup> / g, and after 1000-degree-C temporary quenching shows the high value 40m<sup>2</sup> / more than g, and, as for the specific surface area of a Seria 40 mol % thing, it is guessed that the engine performance as catalyst support in an elevated temperature is



also high. Moreover, each diameter of microcrystal by electron microscope observation and the X diffraction is about 10nm, and was carrying out abbreviation coincidence. furthermore, clear from the result of the table, although the result of having carried out quantitative analysis of the Seria-zirconia presentation ratio of a product is shown in the following table 1 -- as -- a product -- a start presentation and a profile -- it was the same presentation.

[0035]

[Table 1]

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	33.5	51.2	72.1

[0036] Example Hydrolysis actuation of 100 degree-Cx 168 hours was performed using the mixed salt water solution which comes to dissolve the cerium (IV) salt prepared like the example 1, and a zirconium salt except having set to 0.005mol/L concentration (total quantity) which is 2 mixed salt. And after carrying out solid liquid separation with the ultrafiltration and drying at 60 degrees C, temporary quenching of each of the obtained product was carried out at 500 degrees C or 1000 degrees C.

[0037] Although the X-ray diffraction pattern about 60-degree-C desiccation article of various mol %s of Seria obtained in this way is shown in drawing 4, when Seria becomes more than 20 mol %, in there, it is admitted that the independent peak considered to be cubic Seria appears. In addition, if it is when temporary quenching of the 60-mol % of thing is carried out to Seria 20 mol % obtained by this example, as shown in drawing 5 R> 5, in 500 degrees C and 1000 degrees C, it is admitted, respectively that the independent peak of a tetragonal (cubic) zirconia and tetragonal Seria has appeared. Moreover, although the result of having carried out quantitative analysis of the Seria / the zirconia presentation ratio of a product by ICP analysis of ultrafiltration liquid in the value which counted the presentation of a filtration object backward is shown in the following table 2, it turns out that the product serves as a start presentation and the same presentation as a profile. Furthermore, each pitch diameter of the microcrystal by the X diffraction of 60-degree-C dry matter considered to be cubic Seria was 2-4nm.

[0038]

[Table 2]

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	39.2	58.0	78.9

[0039] Example Cerium which 6H<sub>2</sub>O [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and ] Becomes about the cerium (IV) salt in three examples 1 (III) Transpose to a salt and the mixed salt water solution is further received using the prepared mixed salt water solution. Pel OKUSO disulfuric-acid ammonium: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> After making it dissolve in the rate of each molar quantity of Seria, and this molar quantity, such a mixed salt water solution was heated and hydrolysis actuation of 48 hours was carried out at 240 degrees C. And you carried out solid liquid separation of each of the obtained product according to centrifugal separation, and made it dry at the temperature of 60 degrees C.

[0040] Although the X-ray diffraction pattern of 60-degree-C desiccation article obtained in this way is shown in drawing 6, it is admitted that the same phase change as an example 1 is shown so that clearly also from such drawing 6. Moreover, although the result of having carried out quantitative analysis of the Seria / the zirconia presentation ratio of a product by analysis by the fluorescence X rays of a product is shown in the following table 3, it is admitted that products are a start presentation and the same presentation as a profile so that more clearly than the result.

[0041]



[Table 3]

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	31.6	50.5	70.4

[0042] Example of a comparison Cerium which consists the cerium (IV) salt in one example 1 of Ce (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 6H<sub>2</sub>O (III) It transposed to the salt, and as the mole ratio of Seria was set to 0-100, after it prepared the mixed salt water solution, it was heated and hydrolysis actuation of 240 degree-Cx 48 hours was performed. Solid liquid separation of each of the obtained product was carried out according to centrifugal separation, and it dried at 60 degrees C.

[0043] Centering on a graphic form in case the presentation of Seria is 50-mol %, by finding out a zirconia and each peak of Seria, it is admitted that dissolution is imperfect and it is thought by drawing 7 that most Seria-zirconia solid solutions are not compounded so that clearly from contrast with drawing 1 or drawing 6, although the X-ray diffraction pattern of 60-degree-C desiccation article obtained in this way is shown. Moreover, the yield of a product is CeO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub>. It sets to a mol % ratio and is CeO<sub>2</sub>. When a rate increases, it decreases and is CeO<sub>2</sub>. By the sample in 100-mol the case of being %, as for the solid-state product, only the minute amount was obtained extremely. That is, it compares with a zirconium (IV) salt and this fact is a cerium (III). It is shown that hydrolysis of a salt cannot advance very easily under a hydrothermal condition, and it is a cerium (III), considering this. It is admitted that it is difficult to use a salt and to compound the Seria-zirconia solid solution by hydrolysis [-like in parallel ] with a zirconium (IV) salt.

[0044] Example of a comparison As a 2 cerium salt, it is a cerium nitrate (III). While using :Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 6H<sub>2</sub>O, as a zirconium salt Zirconium oxychloride: Using ZrOCl<sub>2</sub> and 8H<sub>2</sub>O, the sum density of (Ce+Zr) is 0.1mol/L, and, moreover, they are CeO<sub>2</sub> in a water solution / ZrO<sub>2</sub>. It is made for a mole ratio to serve as the range of 0-100. These two sorts of salts were dissolved in water, and various kinds of mixed salt water solutions were prepared. Subsequently, hydrolysis actuation was performed by holding each mixed salt water solution in the container made of fluororesin, and holding at the temperature of 100 degrees C for 168 hours. And solid liquid separation of the obtained product was carried out with the ultrafiltration, and it dried at the temperature of 60 degrees C.

[0045] The yield of the product obtained in this way is CeO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub>. CeO<sub>2</sub> in a mol % ratio It is inversely proportional to an amount and they are CeO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub>. The yield of a product decreases-like proportionally as a mol % ratio approaches 100/0, and it is CeO<sub>2</sub>. Most solid-state products were not obtained by the sample in 100-mol the case of being %. Moreover, this all CeO(s)<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub> As a result of an X diffraction's investigating a crystal structure for 60-degree-C dry matter obtained about the mol % presentation (= 100/0), by analysis are a monoclinic system zirconia altogether and according to the fluorescence X rays of a product, it is CeO<sub>2</sub>. It hardly contained in a product but it became clear that it was not dissolving. Furthermore, after carrying out temporary quenching of these samples at 600 degrees C, as a result of an X diffraction's investigating a crystal structure, in which sample, it is a monoclinic system zirconia altogether and change of the crystal phase by temporary quenching was not seen. From this result, it is a cerium (III). When a salt is used, it is clear that the Seria-zirconia solid solution is not obtained.

[0046]

[Effect of the Invention] Without according to this invention, removing the desiccation actuation after hydrolysis and carrying out hot heat-treatment in atmospheric air so that clearly from the above explanation, the Seria-zirconia solid solution particle make into the purpose can be compound that it be very simple and directly, and such a Seria-zirconia solid solution particle may be advantageously use as a co-catalyst of the catalyst for emission gas purification discharge by internal combustion engines, such as an engine in an automobile.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the X-ray diffraction pattern about various kinds of 60-degree-C dry matters obtained in the example 1.

[Drawing 2] Although temporary quenching of Seria 40 mol % 60-degree-C dry matter obtained in the example 1 and it was carried out at different temporary-quenching temperature, it is drawing showing an X-ray diffraction pattern.

[Drawing 3] It is the graph which shows the relation of the temporary-quenching temperature and the BET specific surface area value in each Seria 40 mol % or 100-mol % of sample.

[Drawing 4] It is drawing showing the X-ray diffraction pattern of the various desiccation articles obtained in the example 2.

[Drawing 5] Temporary-quenching temperature about a Seria 20 mol % article and a 60 mol % article acquired in the example 2: It is drawing showing the X-ray diffraction pattern of a thing (500 degrees C and 1000 degrees C).

[Drawing 6] It is drawing showing the X-ray diffraction pattern about the various products obtained in the example 3.

[Drawing 7] It is drawing showing the X-ray diffraction pattern about the various products (60-degree-C desiccation article) obtained in the example 1 of a comparison.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348223

(P2001-348223A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 G 25/00		C 0 1 G 25/00	4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86	Z A B	B 0 1 J 23/10	A 4 G 0 4 8
B 0 1 J 23/10		B 0 1 D 53/36	Z A B C 4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-165042(P2000-165042)

(22) 出願日 平成12年6月1日 (2000. 6. 1)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年12月2日  
日本セラミックス協会東海支部主催の「平成11年度日本  
セラミックス協会東海支部学術研究発表会」において文  
書をもって発表

(71) 出願人 000162205

共立マテリアル株式会社

愛知県名古屋港区築三町2丁目41番地

(72) 発明者 平野 正典

愛知県豊明市阿野町黒部18-7

(72) 発明者 三輪 俊夫

愛知県稲沢市本町10-25 カルムM-2  
202号室

(74) 代理人 100078190

弁護士 中島 三千雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セリア-ジルコニア固溶体微粒子及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 三元触媒との均一混合性に優れた、助触媒としての機能を有する高分散性のセリア-ジルコニア固溶体微粒子を、大気中における加熱処理を経ない段階において、簡易なプロセスにより、直接に合成し得る手法の提供。

【解決手段】 セリウム (IV) 塩とジルコニウム塩とを用い、それらを水性媒体に溶解せしめて混合塩水溶液とした形態において、それらの塩を同時並行的に加水分解せしめることにより、セリアとジルコニアとの固溶体微粒子を直接合成し、該混合塩水溶液中に生成せしめる。

(2)

特開2001-348223

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セリウム(IV)塩とジルコニウム塩とを用い、それらを水性媒体に溶解せしめて混合塩水溶液とした形態において、それらの塩を同時並行的に加水分解せしめることにより、セリアとジルコニアとの固溶体微粒子を直接合成し、該混合塩水溶液中に生成せしめることを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法。

【請求項2】 セリウム(III)塩とジルコニウム塩とを用い、それらを水性媒体に溶解せしめて混合塩水溶液とした形態において、それらの塩を、酸化剤の存在下に、同時並行的に加水分解せしめることにより、セリアとジルコニアとの固溶体微粒子を直接合成し、該混合塩水溶液中に生成せしめることを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記酸化剤が、ペルオクソ二硫酸塩である請求項2に記載のセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記混合塩水溶液が、0.5モル/L以下の混合塩濃度とされている請求項1乃至請求項3の何れかに記載のセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記混合塩水溶液が300℃よりも低い温度下に加熱されて、前記加水分解反応が進行せしめられる請求項1乃至請求項4の何れかに記載のセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法。

【請求項6】 セリアとジルコニアのモル組成比が20:80～95:5の固溶体であって、300℃未満の熱処理の段階における比表面積が50m<sup>2</sup>/g～200m<sup>2</sup>/g、且つ結晶子の平均径が2～25nmであり、実質的に単斜晶ジルコニアを含まず、X線回折的に正方晶乃至立方晶またはその混合物からなる結晶相を有することを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、セリアージルコニア固溶体微粒子及びその製造方法に係り、詳しくは、自動車等の内燃機関、特にガソリンエンジンから排出される排ガス浄化用の触媒における助触媒、或いは排ガス浄化用三元触媒の添加成分として、好適に用いられ得るセリアージルコニア固溶体微粒子と、それを有利に製造する方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】内燃機関等から排出される排ガス中の有害物質である窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)は、例えば、Pt、Rh、Pd等を担体上に担持せしめてなる三元触媒により除去されている。この三元触媒が使用される雰囲気は、理論空燃比(A/F)と呼ばれる酸化還元雰囲気であり、この空燃比(A/F)付近で酸化還元反応を促進させるために、

2

助触媒として、セリアが添加されている。かかるセリアは、酸化雰囲気下で酸素を吸収する一方、還元雰囲気下では酸素を放出するところから、この特性を利用して、排ガス成分であるCO、HC、NO<sub>x</sub>を効率的に浄化させているのである。

【0003】しかしながら、そのようなセリアを助触媒として添加してなる三元触媒にあつては、セリアが高温の排ガスに晒されることにより、触媒本体である貴金属のシタリングやセリア粒子の凝集・粒成長による比表面積の低下のために、酸素の吸収・放出性能の劣化が惹起され、相対的に触媒自体の性能が低下することが知られている。このため、そのようなセリアの凝集を抑制すべく、例えば、Ba、Zr、La等の成分を添加して、耐熱性を改善する工夫が行なわれているが、また、三元触媒との混合性のよい、助触媒としての機能を発現する、即ち効率的に酸素を吸収・放出するセリアージルコニア粉末が要求されている。

【0004】従来から、排ガス浄化触媒或いは助触媒に添加されているセリアージルコニア粉末としては、①硝酸セリウムと硝酸ジルコニルとの混合水溶液にアンモニア水を滴下して、共沈させ、それを、空气中、1000℃程度の温度で焼成する方法や、また酸化セリウムと酸化ジルコニウムの硝酸水溶液にアンモニア水を加えて共沈させ、これを酸液中で焼成した後、水素を含む不活性ガス中で昇温、還元し、更に酸液中で焼成し、再酸化する方法【日本金属学会誌 第59巻(1995)、第1237～1246頁】等によって製造したもの、②セリウム及びジルコニウム塩の混合水溶液を酸化雰囲気中で噴霧、加熱して得られるジルコニウム-セリウム複合酸化物粉末(特開平8-73221号公報)、③酸化セリウム、酸化ジルコニウム及び酸化ハフニウムを含有する化合物であり、結晶相としてδ'相を有する複合酸化物(特開平8-109020号公報)等が知られている。

【0005】さらに、④として、ジルコニウム塩の加水分解により生成した水和ジルコニアに対し、セリウム化合物を目的組成になるように混合し、300～700℃の温度で焼成(熱処理)することにより、セリアージルコニア微粒子を製造する方法【特開平10-212122号公報;「Journal of American Ceramic Society」, 82, pp. 3017～23(1999)】も、明らかにされている。そして、そこに開示された技術によれば、加水分解段階において、セリウム(III)塩を共存させても、そのような加水分解段階、即ち、大気中における加熱処理(300℃以上)を経ない段階においては、水和ジルコニア粒子はセリウムと全く固溶せず、純粋な水和ジルコニア粒子のみが得られ、加水分解後の加熱処理(大気中、300℃以上の熱処理)の過程で、セリアージルコニア固溶体が生成することが示されているのである。即ち、そこでは、加水分解段階では、セリアージルコニア固溶体を合成することが出来ないことが、

(3)

特開2001-348223

3

指摘されているのである。

【0006】しかしながら、前記した①のセリアージルコニア粉末は、セリウム及びジルコニウム塩水溶液に、アンモニア水を添加して得られる沈殿物を、乾燥、焼成して得るものであるが、このようにして得られるゲル状の沈殿物は、焼成時に硬い粗粒を形成するため、粒径分布の広い、分散性の低い粉末となって、三元触媒と均一に混合し難いものとなるのであり、従って、そのような触媒成分を高温度の排ガスに接触させると、浄化効率の低いものとなって、三元触媒の添加成分として適しているとは、言い難いものであった。

【0007】また、前記②のジルコニウム-セリウム酸化物粉末は、セリウム及びジルコニウム塩の混合水溶液を、噴霧、熱分解して、BET比表面積が $17 \sim 23 \text{ m}^2/\text{g}$ の複合酸化物粉末としたものであるが、このようなBET比表面積の小さな、即ち粒径が大きく、且つ分散性の低いものを三元触媒に添加すると、三元触媒との均一性が悪くなり、その触媒成分を排ガスと接触させると、酸素供給効率が低いものとなって、助触媒としては適さないものとなるのである。

【0008】さらに、前記③の複合酸化物は、セリウム、ジルコニウム及びハフニウムイオンを含む溶液に、アンモニア水等の沈殿剤を添加して得られる共沈物を焼成して得るものであるが、このような共沈法で得られる化合物は、焼成時に硬い粗粒を形成するものであるところから、分散性の低いものとなって、前述せるように酸素供給効率の悪いものとなるのである。

【0009】更にまた、前記した④の方法では、加水分解生成したジルコニア粒子とセリウム化合物、即ち沈殿法にて生成し、乾燥後には酸化セリウムとなっているものとの混合物の加熱処理、換言すれば基本的には、該混合物中の両成分の接触と熱的拡散による固相反応によって固溶体を合成する方法であるところから、生成した固溶体の組成の均一性において劣る問題が内在している。

【0010】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決課題とするところは、三元触媒との均一混合性に優れた、助触媒としての機能を有する高分散性のセリアージルコニア固溶体微粒子を提供することであり、またそのような固溶体微粒子を、大気中における加熱処理を経ない段階において、セリアージルコニア固溶体微粒子を、簡易なプロセスにより、直接に合成し得る手法を提供することにある。

【0011】

【解決手段】そして、本発明は、かくの如き課題の解決のために、セリウム(IV)塩とジルコニウム塩とを用い、それらを水性媒体に溶解せしめて混合塩水溶液とした形態において、それらの塩を同時並行的に加水分解せしめることにより、セリアとジルコニアとの固溶体微粒

4

子を直接合成し、該混合塩水溶液中に生成せしめることを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法を、その要旨とするものである。

【0012】このように、本発明にあっては、セリウム塩として、原子価が4であるセリウムの塩、即ちセリウム(IV)塩を用い、これとジルコニウム塩を溶解してなる水溶液を加熱し、低温の水熱条件下で、同時並行的に加水分解を行なうことにより、加水分解後の $100^\circ\text{C}$ 付近までの乾燥操作を除いて、大気中における $100^\circ\text{C}$ を越える加熱処理なしに、目的とするセリアージルコニア固溶体微粒子を直接合成することが出来るのである。

【0013】なお、本発明に従うセリアージルコニア固溶体微粒子の直接合成操作は、上述の如く、セリウム(IV)塩を用いることによって、実現され得るものであるが、また、それに代えて、セリウム(III)塩を用いても、反応系に適当な酸化剤を存在せしめることにより、同様な加水分解反応を進行せしめ得て、目的とするセリアージルコニア固溶体微粒子を合成することも出来るのであり、その場合における本発明の要旨とするところは、セリウム(III)塩とジルコニウム塩とを用い、それらを水性媒体に溶解せしめて混合塩水溶液とした形態において、それらの塩を、酸化剤の存在下に、同時並行的に加水分解せしめることにより、セリアとジルコニアとの固溶体微粒子を直接合成し、該混合塩水溶液中に生成せしめることを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子の製造方法にある。

【0014】すなわち、セリウム(III)塩を用いても、反応系に酸化剤を存在せしめ、それによってセリウム(III)を酸化して、4価のセリウムの形態と為す一方、ジルコニウム塩と共に、同時並行的に加水分解反応を進行せしめることによって、セリアとジルコニアの固溶体が直接的に生成することとなるのであり、そのような固溶体を生成させるための、従来の如き大気中での高温の熱処理(焼成)操作は、何等必要ではないのである。

【0015】また、そのようなセリウム(III)塩を酸化するための酸化剤としては、本発明においては、ペルオクソ二硫酸塩が好適に用いられ、それによって、セリウム(III)塩の有効な酸化が進行せしめられ得るのである。

【0016】なお、かくの如き本発明に従う同時並行的な加水分解反応において、本発明の望ましい態様の一つによれば、前記混合塩水溶液は、 $0.5 \text{ mol/L}$ 以下の混合塩濃度とされており、このような低濃度の水溶液とされていることによって、加水分解反応が進展し易く、短時間にて、同時並行的な加水分解が完了することとなるのである。

【0017】また、上述の如き本発明に従う加水分解反応にあっては、好ましくは、前記混合塩水溶液は $300^\circ\text{C}$ よりも低い温度下に加熱されて(水熱条件下にて)、前記加水分解反応が進行せしめられることとなるのであ

(4)

特開2001-348223

5

り、このような低温下にての反応の進行によって、セリアージルコニア固溶体微粒子が、効果的に生成せしめられるのである。

【0018】加えて、本発明にあっては、上述の如き手法にて生成せしめられるセリアージルコニア固溶体微粒子をも対象とするものであって、その要旨とするところは、セリアとジルコニアのモル組成比が20:80~95:5の固溶体であって、300℃未満の熱処理の段階における比表面積が50m<sup>2</sup>/g~200m<sup>2</sup>/g、好ましくは80m<sup>2</sup>/g~150m<sup>2</sup>/g、且つ結晶子の平均径が2~25nm、好ましくは2~22nmであり、実質的に単結晶ジルコニアを含まず、X線回折的に正方晶乃至立方晶またはその混合物からなる結晶相を有することを特徴とするセリアージルコニア固溶体微粒子にある。

【0019】このような本発明に従うところのセリアージルコニア固溶体微粒子は、熱処理によってもその固溶体相が維持され、高温でも高い比表面積を有する特徴を備えたものであって、三元触媒の助触媒として、そのような三元触媒との均一混合性に優れ、それによって高い排ガス温度でも、セリアの酸素抑制効果を発揮することが出来る特徴を有するものであり、また排ガス中での酸素供給効率がよく、従って低い排ガス温度でも良好に酸素を吸収・放出を行ない得る特性を有し得ることとなるのである。

【0020】

【発明の実施の形態】ところで、かくの如き本発明に従うセリアージルコニア固溶体微粒子の製造に際して用いられるジルコニウム塩には、オキシ塩化ジルコニウム（塩化ジルコニル）、オキシ硫酸ジルコニウム（硫酸ジルコニル）、オキシ酢酸ジルコニウム（酢酸ジルコニル）、オキシ硝酸ジルコニウム（硝酸ジルコニル）、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム等の水溶性のジルコニウム（IV）塩が、好適に用いられることとなる。

【0021】また、本発明において用いられるセリウム塩としては、原子価が4であるセリウムの塩、即ちセリウム（IV）塩であり、具体的には、硫酸セリウム（IV）、硫酸四アンモニウムセリウム（IV）、硝酸二アンモニウムセリウム（IV）等の水溶性の塩を挙げることが出来る。なお、本発明において、そのようなセリウム（IV）塩を使用するのは、セリウム（III）塩に比較して、加水分解され易く、また加水分解速度の点からして、ジルコニウム塩との同時並行的加水分解に適しているからである。

【0022】なお、かかるセリウム（IV）塩は、一般に、工業的に大量入手がセリウム（III）塩よりも難しい面を有しているところから、その代替として、セリウム（III）塩を使用することが考えられるが、その場合にあっては、セリウム（III）塩を酸化するために、適当な酸

6

化剤、望ましくはセリアよりも酸化力の強い酸化剤、例えばベルオクソ二硫酸アンモニウム、ベルオクソ二硫酸ナトリウム、ベルオクソ二硫酸カリウム等のベルオクソ二硫酸塩を、加水分解反応前の混合塩水溶液に添加、配合して、セリウム（III）をセリウム（IV）に酸化した上で、加水分解反応を進行せしめるようにすれば、また、目的とするセリアージルコニア固溶体微粒子を得ることが出来るのである。

【0023】本発明においては、上述の如き出発原料を用い、例えばセリウム（IV）塩は、ジルコニウム塩と共に、目的とする固溶体組成を与える比率において、水性媒体（通常の水の他、必要に応じて酸等が添加された水乃至は水溶液をも含む）に溶解せしめられて、混合塩水溶液とされ、またセリウム（III）塩を用いる場合にあっては、それとジルコニウム塩とが上記と同様な水性媒体に溶解せしめられ、更に所定の酸化剤が添加、含有せしめられて、混合塩水溶液とされるのであるが、そのような混合塩水溶液中における混合塩濃度（二つの塩の合計濃度）は、それが低濃度である程、加水分解反応が進行し易く、短時間で同時並行的な加水分解が完了するところから、好ましいものであるが、生産性ととの兼ね合いも考慮に入れて、適宜に決定され、一般に、0.001モル/L~0.5モル/Lの範囲内において、決定されることとなる。

【0024】そして、そのような二つの塩を溶解してなる混合塩水溶液は、公知の適当な反応容器、一般的には圧力容器に収容されて、所望の温度に加熱せしめられ、以て水熱条件下において、同時並行的に加水分解反応が進行せしめられるのであるが、そのような加水分解のための温度としては、高い程、その反応が進展し易く、それによって、高濃度且つ短時間で、同時並行的な加水分解が完了するところから、好ましいが、本発明にあっては、製造装置の観点からして、より低温における加水分解が好ましく、通常、300℃よりも低い温度下において加水分解反応が進行せしめられ、特に250℃以下の温度が有利に採用される一方、その下限としては、大略95℃程度とされることとなる。

【0025】さらに、かくの如き混合塩水溶液を用いた同時並行的加水分解反応によって生じたセリアージルコニア固溶体は、微粒子状態において、反応液中に分散、存在しているのであるが、用途によっては、そのような固溶体微粒子が分散した状態の反応液をそのまま利用することも、可能であり、また不要なイオンを除去した後、微粒子の分散した混合液の形態において使用することも可能である。また、反応液中の沈殿析出粒子の回収のために、限外濾過、吸引濾過、遠心分離等の手法を採用して、脱水する手法も有利に採用され、また同時加水分解後の沈殿混合液（反応液）にアンモニウム水等の塩基を加えて、分餾、洗浄する方法も、効率的で、好ましく採用される。



(5)

特開2001-348223

7

8

【0026】また、そのようにして得られた反応生成物（微粒子）には、必要に応じて、100℃付近までの温度下における乾燥操作が実施され、乾燥粉末として用いられることとなるが、更に場合により、用途に合わせて、粒径及び比表面積の制御の目的より、かかる乾燥後の微粒子粉末を大気中において熱処理が施されるようにすることも可能である。

【0027】さらに、かくして得られた本発明に従うセリア-ジルコニア固溶体微粒子は、上記した同時並行的加水分解の完了時に、部分的に或いは完全に固溶体を形成しているものであり、その確認は、例えば同時並行的加水分解後の60℃で乾燥した微粒子を、X線回折により、結晶相を調べることによって、実現することが出来るのである。

【0028】なお、かかる本発明に従うセリア-ジルコニア固溶体微粒子には、よく知られているように、必要に応じて高温での安定性をより向上させるために、希土類酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属等を添加することも、適宜に採用されることとなる。

【0029】そして、かくの如くして得られた本発明に従うセリア-ジルコニア固溶体微粒子は、セリアとジルコニアのモル組成比が20：80～95：5の固溶体であって、300℃未満の熱処理の段階における比表面積が50m<sup>2</sup>/g～200m<sup>2</sup>/g、且つ結晶子の平均径が2～25nmであり、実質的に単結晶ジルコニアを含まず、X線回折的に正方晶乃至立方晶またはその混合物からなる結晶相を有するものとなっているのである。

【0030】このようなセリアとジルコニアのモル組成比において、比表面積が50～200m<sup>2</sup>/g、好ましくは80～150m<sup>2</sup>/gであり、また結晶子の平均径が2～25nm、好ましくは2～22nmの固溶体とすることにより、自動車のエンジン等の内燃機関から排出される排ガス浄化用触媒の助触媒として、有利に用いられることとなるのである。

【0031】

【実施例】以下に、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記した具体的な記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが理解されるべきである。

【0032】実施例 1

セリウム(IV)塩として、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

を用い、またジルコニウム塩として、ZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>Oを用いて、(Ce+Zr)の合計濃度が0.05モル/Lとなり、且つセリアのモル比が0～100の範囲内で、目的の組成となるように、それら2種の塩の所定量を水に溶解せしめて、各種の混合塩水溶液を調製した。次いで、この得られた混合塩水溶液を、ステンレス製圧力容器に収めた弗素樹脂製容器中に収容し、それを回転させることによって内容物を攪拌しながら、加熱して、240℃の温度で、48時間の加水分解を行った。その後、その得られた生成物を、何れも、遠心分離操作により固液分離し、60℃で乾燥した後、500℃または900℃の温度で仮焼した。

【0033】次いで、この得られた乾燥・仮焼物の結晶相について、X線回折により、同定する一方、X線回折図形より、デバイ・シェラーの式を用いて、結晶子径の測定を行ない、更に標準試料にシリコンを用いて、格子定数の測定を行った。また、BET法により、比表面積を測定する一方、粒子形態は、透過型電子顕微鏡により観察した。更に、生成物のセリア/ジルコニアの組成比を、蛍光X線による分析手法によって定量分析した。

【0034】かくして得られた60℃乾燥物についてのX線回折図形を、図1に示し、図2には、更に、セリア40モル%の60℃乾燥物とその仮焼品のそれを示すが、それらの図のうち、図1より、セリア20モル%以下では、セリア量が増大するに従い、セリアが固溶した正方晶ジルコニアの量が増加していることが認められ、また図1と図2から、セリアが40モル%以上において、立方晶セリアと考えられる単独ピークとなることが理解される。そして、組成に応じて、回折ピークがシフトしていることから、加水分解により、各組成に対応した固溶体微粒子が、直接生成しているものと考えられるのである。また、図3には、セリア40モル%及び100モル%のものの各仮焼温度でのBET値の変化が示されているが、セリア40モル%のものの比表面積は、300℃の仮焼後において、130m<sup>2</sup>/gであり、また1000℃仮焼後も、40m<sup>2</sup>/g以上の高い値を示し、高温での触媒担体としての性能も高いことが推測されるのである。また、電子顕微鏡観察及びX線回折による結晶子径は、何れも、約10nmで、略一致していた。更に、生成物のセリア-ジルコニア組成比を定量分析した結果を、下記表1に示すが、その表の結果から明らかな如く、生成物は、出発組成と大略同じ組成であった。

【0035】

【表1】

(5)

特開2001-348223

9

10

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	33.5	61.2	72.1

## 【0036】実施例 2

混合塩の濃度(合計量)を0.005モル/Lとした以外は、実施例1と同様にして調製した。セリウム(IV)塩とジルコニウム塩を溶解してなる混合塩水溶液を用いて、100℃×168時間の加水分解操作を行なった。そして、その得られた生成物を、何れも、限外濾過により固液分離し、60℃で乾燥した後、500℃または1000℃で仮焼した。

【0037】かくして得られたセリアの各種モル%の60℃乾燥品についてのX線回折図形を、図4に示すが、そこにおいて、セリアが20モル%以上となることにより、立方晶セリアと考えられる単独ピークが現れることが認められる。なお、本実施例で得られたセリア20モ

ル%と60モル%のものを仮焼した場合にあっては、図5に示される如く、それぞれ、500℃及び1000℃において、正方晶(立方晶)ジルコニア、正方晶セリアの単独ピークが現れていることが認められる。また、生成物のセリア/ジルコニア組成比を、限外濾過後のICP分析により、濾過物の組成を逆算した値において、定置分析した結果が、下記表2に示されているが、生成物は、出発組成と大略同様な組成となっていることが、分かる。更に、立方晶セリアと考えられる60℃乾燥物のX線回折による結晶子の平均径は、何れも2~4nmであった。

【0038】

【表2】

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	39.2	58.0	78.9

## 【0039】実施例 3

実施例1におけるセリウム(IV)塩を、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oなるセリウム(III)塩に置き換えて、調製された混合塩水溶液を用い、更に、その混合塩水溶液に対して、ペルオクソ二硫酸アンモニウム：(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>を、セリアの各モル量と同モル量の割合において溶解せしめた後、そのような混合塩水溶液を加熱して、240℃で48時間の加水分解操作を実施した。そして、その得られた生成物を、何れも、遠心分離により固液分離し、60℃の温度で乾燥せしめた。

※

【0040】かくして得られた60℃乾燥品のX線回折図形を、図6に示すが、そのような図6からも明かなように、実施例1と同様の相変化を示していることが認められるのである。また、生成物のセリア/ジルコニア組成比を、生成物の蛍光X線による分析によって、定置分析した結果が、下記表3に示されているが、その結果より明かな如く、生成物は出発組成と大略同様な組成であることが、認められる。

【0041】

【表3】

	CeO <sub>2</sub> モル%		
出発組成	40.0	60.0	80.0
生成物組成	31.6	60.5	70.4

## 【0042】比較例 1

実施例1におけるセリウム(IV)塩を、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oからなるセリウム(III)塩に置き換え、セリアのモル比が0~100となるようにして、混合塩水溶液を調製した後、それを加熱して、240℃×48時間の加水分解操作を施した。その得られた生成物は、何れも、遠心分離により固液分離し、60℃で乾燥を行なった。

【0043】図7は、かくして得られた60℃乾燥品の

X線回折図形を示すものであるが、図1や図6との対比から明かなように、セリアの組成が50モル%の場合の図形を中心に、ジルコニア及びセリアのそれぞれのピークが見出されることにより、固溶が不完全であることが認められ、セリア-ジルコニア固溶体は、殆ど合成されていないものと考えられる。また、生成物の収量は、CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>のモル%比において、CeO<sub>2</sub>の割合が多くなると、減少し、CeO<sub>2</sub>が100モル%の場合の試料では、固体生成物は、極めて微量しか得られな

(7)

特開2001-348223

11

かった。即ち、この事実、ジルコニウム(IV)塩と比較し、セリウム(III)塩の加水分解が、水熱条件下においては極めて進行し難いことを示しているものであり、このことからして、セリウム(III)塩を使用して、セリアージルコニア固溶体を、ジルコニウム(IV)塩との並行的な加水分解で合成することは、困難であることが認められるのである。

#### 【0044】比較例 2

セリウム塩として、硝酸セリウム(III)： $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いる一方、ジルコニウム塩として、オキシ塩化ジルコニウム： $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を用いて、 $(\text{Ce} + \text{Zr})$ の合計濃度が0.1モル/Lであり、しかも水溶液中の $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ のモル比が0～100の範囲となるようにして、それら2種の塩を水に溶解して、各種の混合塩水溶液を調製した。次いで、それぞれの混合塩水溶液を弗素樹脂製容器に収容し、100℃の温度で168時間保持することにより、加水分解操作を行なった。そして、その得られた生成物を、関外濾過により固液分離し、60℃の温度で乾燥した。

【0045】かくして得られた生成物の収量は、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ のモル%比における $\text{CeO}_2$ 、量に逆比例し、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ のモル%比が、100/0に近づくにつれて、生成物の収量は比例的に減少して、 $\text{CeO}_2$ が100モル%の場合の試料では、固体生成物は殆ど得られなかった。また、この全 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ モル%組成(=100/0)について得られた60℃乾燥物を、X線回折により結晶構造を調べた結果、全て、単斜晶ジルコニアであり、生成物の蛍光X線による分析では、 $\text{CeO}_2$ は、生成物に殆ど含有されておらず、固溶 30 していないことが判明した。更に、これらの試料を60℃で仮焼した後、X線回折により結晶構造を調べた結

12

\*果、何れの試料においても、全て、単斜晶ジルコニアであり、仮焼による結晶相の変化は見られなかった。この結果より、セリウム(III)塩を用いた場合には、セリアージルコニア固溶体を得られないことは、明らかである。

#### 【0046】

【発明の効果】以上の説明から明かなように、本発明によれば、加水分解後の乾燥操作を除いて、大気中における高温の加熱処理を省略することなく、目的とするセリアージルコニア固溶体微粒子を、極めて簡単に、且つ直接に合成することが出来るのであり、そして、そのようなセリアージルコニア固溶体微粒子は、自動車におけるエンジン等の内燃機関から排出される排ガス浄化用触媒の助触媒として、有利に用いられ得るのである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において得られた各種の60℃乾燥物についてのX線回折図形を示す図である。

【図2】実施例1において得られた、セリア40モル%の60℃乾燥物とそれを異なる仮焼温度で仮焼したもの 20 のX線回折図形を示す図である。

【図3】セリア40モル%または100モル%の各試料における仮焼温度とBET比表面積値との関係を示すグラフである。

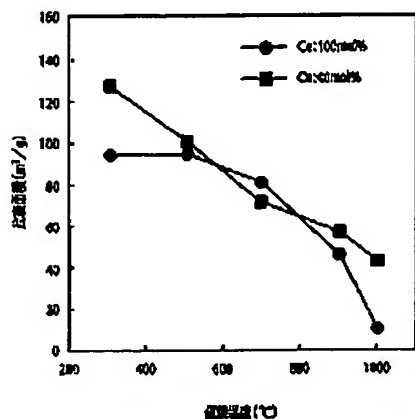
【図4】実施例2において得られた各種乾燥品のX線回折図形を示す図である。

【図5】実施例2において得られたセリア20モル%品及び60モル%品についての仮焼温度：500℃、1000℃のものX線回折図形を示す図である。

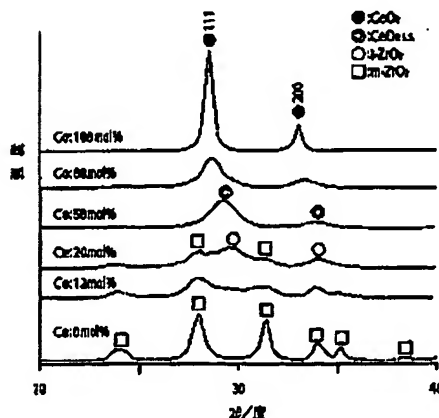
【図6】実施例3において得られた各種生成物についてのX線回折図形を示す図である。

【図7】比較例1において得られた各種生成物(60℃乾燥品)についてのX線回折図形を示す図である。

【図3】



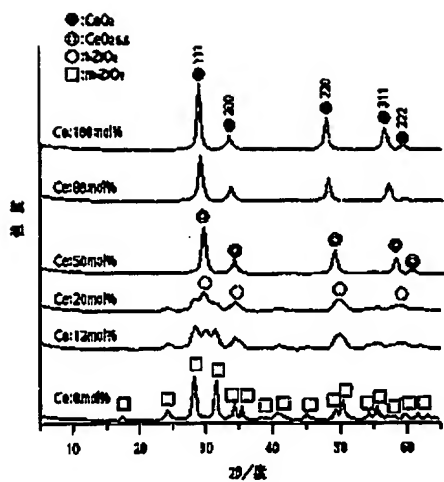
【図6】



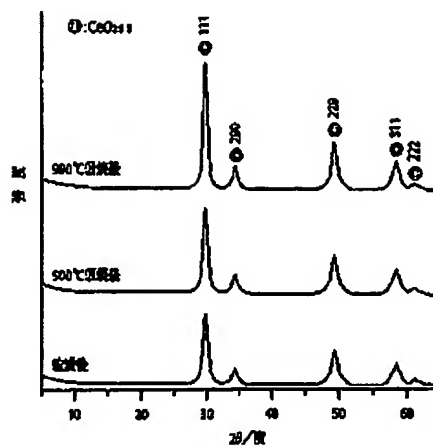
(8)

特開2001-348223

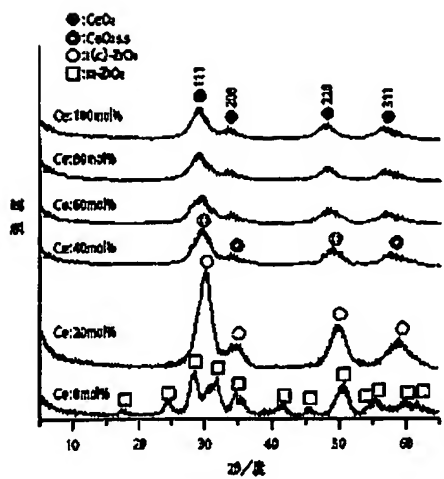
【図1】



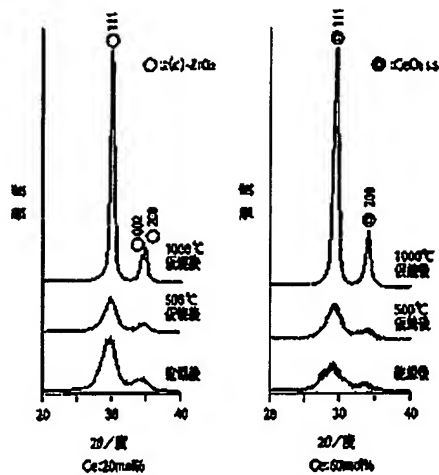
【図2】



【図4】



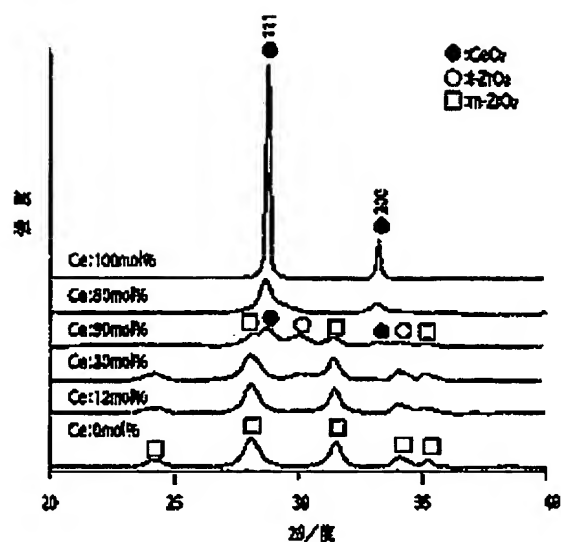
【図5】



(9)

特開2001-

【図7】




---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02  
 BA08X BA19X BA41X BA42X  
 4G048 AA03 AB02 AC08 AD03 AD06  
 AE05  
 4G059 AA02 AA03 AA08 AA09 BA05A  
 BA05B BA05C BB04A BB04B  
 BB06A BB06B BC43A BC43B  
 BC43C BC51A BC51B BC51C  
 CA03 CA09 EC02X EC03X  
 EC22X FB09